

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

PCT/IB04/02552

REC'D 29 NOV 2004

WIPO PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application: 2003年 8月 6日

出願番号
Application Number: 特願2003-206197
[ST. 10/C]: [JP2003-206197]

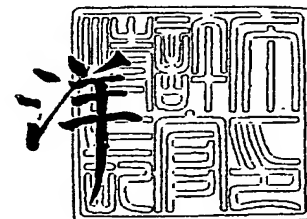
出願人
Applicant(s): 日産自動車株式会社
新日本石油株式会社

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2004年10月29日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



出証番号 出証特2004-3098065

【書類名】 特許願

【整理番号】 NM03-00259

【提出日】 平成15年 8月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 B60K 17/00
C23C 16/27

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会
社内

【氏名】 上野 貴文

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会
社内

【氏名】 石川 貴朗

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会
社内

【氏名】 浜田 孝浩

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市神奈川区宝町 2 番地 日産自動車株式会
社内

【氏名】 加納 眞

【特許出願人】

【識別番号】 000003997

【氏名又は名称】 日産自動車株式会社

【代表者】 カルロス ゴーン

【代理人】

【識別番号】 100102141

【弁理士】

【氏名又は名称】 的場 基憲

【電話番号】 03-5840-7091

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 061067

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9810101

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 手動変速機

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 手動変速機用潤滑油の存在下で互いに摺動する部材の少なくとも一方の摺動面に硬質炭素薄膜を被覆して成る摺動部位を備え、上記硬質炭素薄膜の水素含有量が 20 原子%以下であることを特徴とする手動変速機。

【請求項 2】 上記硬質炭素薄膜の水素含有量が 10 原子%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の手動変速機。

【請求項 3】 上記硬質炭素薄膜の水素含有量が 0.5 原子%以下であることを特徴とする請求項 1 に記載の手動変速機。

【請求項 4】 上記硬質炭素薄膜の被覆前における基材の表面粗さが R_a で $0.1\ \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の手動変速機。

【請求項 5】 上記潤滑油が有機系含酸素化合物及び／又は脂肪族アミン系化合物を含んでいることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の手動変速機。

【請求項 6】 上記有機系含酸素化合物が 1 価又は多価アルコール類、カルボン酸類、エーテル類、エステル類及びこれらの誘導体から成る群より選ばれた少なくとも 1 種の化合物であって、潤滑油全量基準で 0.05～3.0%含まれていることを特徴とする請求項 5 に記載の手動変速機。

【請求項 7】 上記脂肪族アミン系化合物が炭素数 6～30 の炭化水素基を有し、潤滑油全量基準で 0.05～3.0%含まれていることを特徴とする請求項 5 又は 6 に記載の手動変速機。

【請求項 8】 上記潤滑油の基油が鉱油及び／又は合成油から成ることを特徴とする請求項 5～7 のいずれか 1 項に記載の手動変速機。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、自動車等に用いられる手動変速機の省燃費技術に係わり、さらに詳

しくは、摩擦係数が小さく、耐焼付き性、耐摩耗性に優れた摺動部位を備え、長期に亘って優れた燃費性能を発揮することができる手動変速機に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

自動車用の手動変速機の省燃費技術に関しては、動力分配装置による潤滑油の攪拌を回避あるいは極めて小さなものとして攪拌抵抗による動力伝達効率の低下を防止することが提案されている（例えば、特許文献1参照）。

【0003】

一方、このような変速機に用いられる潤滑油に関しては、潤滑油基油に、ホウ素含有無灰分散剤と、アルカリ土類金属系清浄剤及びイオウ系添加剤を配合した潤滑油組成物が提案されており（特許文献2参照）、さらに、低硫黄分、所定粘度の基油に、プライマリージチオリン酸亜鉛、アルカリ土類金属型清浄分散剤、所定分子量のポリブテニル基を有するアルケニルこはく酸イミド、その誘導体、リン酸エステルのアミン塩、及び硫黄化合物を含有するギヤ油が提案されている（特許文献3参照）。

【0004】

【特許文献1】

特開平10-166877号公報

【特許文献2】

特開平2003-82377号公報

【特許文献3】

特開平11-181463号公報

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、上記特許文献1に記載された手動変速機においては、上記のように潤滑油の攪拌抵抗低減が検討されているが、摺動部位の摩擦を低減することによる性能及び燃費向上について、特に摺動部材と潤滑油の相性については検討されていない。

また、潤滑油単独のものとしては、上記特許文献2及び3の例に見られるような構成とすることによって、摩耗防止、疲労寿命の改善、シンクロナイザリングとギヤコーンの間の摩擦特性向上を図るようにしているが、摺動部材の特性を考慮したうえでの摩擦係数低減については、特に検討されていない。

【0006】

本発明は、従来技術における上記のような課題に着目してなされたものであって、その目的とするところは、ベアリング部のような、手動変速機における各種の摺動部位における摩擦係数を低減し、耐焼付き性及び耐摩耗性を向上すると共に、各部位の摺動抵抗を少なくして、自動車の燃費向上に寄与することができる手動変速機を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を達成すべく、手動変速機に用いられる各種摺動材料に加えて、これら材料と潤滑油との組合わせについて鋭意検討を重ねた結果、互いに摺接する摺動面の一方又は双方に水素含有量の少ない硬質炭素薄膜を形成することによって、潤滑油介在下での摩擦係数が大幅に低減することを見出すと共に、かかる硬質炭素薄膜を被覆してなる摺動部材において、低摩擦係数を実現し、耐焼付き性及耐摩耗性を改善するには、使用する潤滑油中の添加剤による影響も少なくないことを見出し、本発明を完成するに至った。

【0008】

本発明は、上記知見に基づくものであって、本発明の手動変速機は、手動変速機用潤滑油の存在下で互いに摺動する部材の一方又は両方の摺動面に、例えばダイヤモンドライクカーボン（以下、「DLC」と称する）などの硬質炭素薄膜による被覆を施して成る摺動部位を備えており、この硬質炭素薄膜の水素含有量が20原子%以下、望ましくは10原子%以下、さらに望ましくは0.5原子%以下であることを特徴としている。

【0009】

【発明の実施の形態】

以下、本発明について、更に詳細に説明する。なお、本明細書において「%」

は、特記しない限り質量百分率を示すものとする。

【0010】

図1は、本発明の自動車用手動変速機における摺動部位の例を示す断面図であって、本発明の手動変速機1は、クラッチハウジング中に、2個のボールベアリング2a、2bによって回転自在に支持されたインプットシャフト3と、ローラベアリング4a及びボールベアリング4bによって回転自在に支持されたメインシャフト5を備えており、上記インプットシャフト3には、3速インプットギヤ3a及び4速インプットギヤ3bがそれぞれニードルベアリング2c及び2dを介して回転可能に嵌合されていると共に、5速インプットギヤ3cが固定されている。

【0011】

一方、メインシャフト5には、上記インプットシャフト3に形成されたギヤ3dに噛合う1速メインギヤ5aがニードルベアリング4cによって、また、インプットシャフト3のギヤ3eに噛合う2速メインギヤ5bが2速プッシュ6aを介して取付けられたニードルベアリング4dによって、それぞれ回転可能に嵌合されている。さらに、当該メインシャフト5には、上記インプットシャフト3の5速インプットギヤ3cに噛合う5速メインギヤ5cが5速プッシュ6bを介して取付けられたニードルベアリング4eによって回転可能に嵌合されている。

【0012】

そして、本発明の手動変速機1においては、インプットシャフト3と3速インプットギヤ3aのニードルベアリング2cの間の摺動部位、及びインプットシャフト3と4速インプットギヤ3bのニードルベアリング2dの間の摺動部位におけるインプットシャフト3の側の表面に硬質炭素薄膜を被覆することができる。もちろん、ニードルベアリング2c及び2dの表面に硬質炭素薄膜を被覆しても良いし、これらの両方に硬質炭素被膜を形成してもよい。

【0013】

また、メインシャフト5については、メインシャフト5と1速メインギヤ5aのニードルベアリング4cの間の摺動部位におけるメインシャフト5の表面、メインシャフト5の2速プッシュ6aとニードルベアリング4dの間の摺動部位、

及び5速ブッシュ6bとニードルベアリング4eの間の摺動部位におけるブッシュ6a及び6bの表面に硬質炭素薄膜を被覆することができる。この場合も、ニードルベアリング4c、4d又は4eの表面、あるいは互いに摺接する摺動面の双方に硬質炭素被膜を形成することも可能である。

【0014】

なお、各ニードルベアリング2c、2d、4c、4d、4eとそれぞれ摺接する3速インプットギヤ3a、4速インプットギヤ3b、1速メインギヤ5a、2速メインギヤ5b、5速メインギヤ5cの内周面に硬質炭素被膜を形成することにも必要に応じて望ましい。

また、上記においては、インプットシャフト3の3速インプットギヤ3a及び4速インプットギヤ3bと、メインシャフト5の1速メインギヤ5a、2速メインギヤ5b及び5速メインギヤ5cの都合5箇所の摺動部位に硬質炭素薄膜を形成した例を示したが、他の摺動部位、例えばインプットシャフト3やメインシャフト5を回転可能に支持するボールベアリング2a、2b、4b、及びローラーベアリング4aの各摺動部位に硬質炭素薄膜を形成するようにしても良い。

【0015】

ここで、上記した硬質炭素薄膜としては、例えば炭素原子を主として構成されるDLC材料を用いることができる。

このDLC材料は、非晶質のものであって、炭素同士の結合形態がダイヤモンド構造(SP³結合)とグラファイト結合(SP²結合)の両方から成る。具体的には、炭素元素だけから成るa-C(アモルファスカーボン)、水素を含有するa-C:H(水素アモルファスカーボン)、及びチタン(Ti)やモリブデン(Mo)等の金属元素を一部に含むMeCなどを好適に用いることができる。

【0016】

また、硬質炭素薄膜中の水素含有量が増加すると摩擦係数が増すことから、本発明においては水素含有量の上限を20原子%とする必要があるが、潤滑油中での摺動時の摩擦係数を十分に低下させ、さらに安定した摺動特性を確保するためには、10原子%以下、さらには0.5原子%以下とすることが望ましい。

【0017】

そして、このような水素含有量の低い硬質炭素薄膜は、例えばスパッタリング法やイオンプレーティング法など、水素や水素含有化合物を実質的に使用しない PVD 法によって成膜することによって得られる。

この場合、成膜時に水素を含まないガスを用いるだけでなく、場合によっては反応容器や基材保持具のベーキングや、基材表面のクリーニングを十分に行ったうえで成膜することが被膜中の水素量を減らすために望ましい。

【0018】

また、上記硬質炭素薄膜を被覆する前の基材の表面粗さについては、硬質炭素薄膜の膜厚が相当に薄いために、成膜後も膜表面の粗さに大きく影響することから、表面粗さ R_a (中心線平均粗さ) が $0.1 \mu m$ 以下であることが望ましい。すなわち、基材の表面粗さ R_a が $0.1 \mu m$ を超えて粗い場合、膜表面の粗さに起因する突起部が相手材との局所的な接触面圧を増大させ、膜の割れを誘発する可能性が高くなることによる。

【0019】

次に、本発明の手動変速機に用いる潤滑油について詳細に説明する。

本発明に用いる手動変速機用潤滑油としては、基油 (ベースオイル) に、有機系含酸素化合物及び／又は脂肪族アミン系化合物を含有させたものを用いることが望ましく、このような潤滑油が硬質炭素薄膜が被覆された摺動面に介在することによって、極めて優れた低摩擦特性が発揮される。

【0020】

ここで、上記基油としては特に限定されるものではなく、鉱油、合成油、及びこれらの混合物など、潤滑油の基油として通常使用されるものであれば、種類を問わず使用することができる。

鉱油としては、具体的には、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた作動油留分を溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理等を適宜組み合わせで精製したパラフィン系又はナフテン系等の油やノルマルパラフィン等が使用でき、溶剤精製、水素化精製処理したものが一般的であるが、芳香族分をより低減することが可能な高度水素化分解プロセスや GTL Wax (ガス・トウー・リキッド・ワックス) を異性化した手

法で製造したものをを用いることがより好ましい。

【0021】

合成油としては、具体的には、ポリ- α -オレフィン（例えば、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー、エチレン-プロピレンオリゴマー等）、ポリ- α -オレフィンの水素化物、イソブテンオリゴマー、イソブテンオリゴマーの水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル（例えば、ジトリデシルグルタレート、ジオクチルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジオクチルセバケート等）、ポリオールエステル（例えば、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、トリメチロールプロパンイソステアリネート等のトリメチロールプロパンエステル；ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等のペンタエリスリトールエステル）、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、ポリフェニルエーテル等が挙げられる。中でも、1-オクテンオリゴマー、1-デセンオリゴマー等のポリ- α -オレフィン又はその水素化物が好ましい例として挙げられる。

【0022】

本発明に用いる手動変速機用潤滑油における基油は、鉱油系基油又は合成系基油を単独あるいは混合して用いる以外に、2種類以上の鉱油系基油、あるいは2種類以上の合成系基油の混合物であっても差し支えない。また、上記混合物における2種類以上の基油の混合比も特に限定されず任意に選ぶことができる。

【0023】

基油中の硫黄分について、特に制限はないが、基油全量基準で、0.2%以下であることが好ましく、より好ましくは0.1%以下、さらには0.05%以下であることが好ましい。特に、水素化精製鉱油や合成系基油の硫黄分は、0.005%以下、あるいは実質的に硫黄分を含有していない（5 ppm以下）ことから、これらを基油として用いることが好ましい。

【0024】

また、基油中の芳香族含有量についても、特に制限はないが、自動車用変速機

の潤滑油として長期間低摩擦特性を維持するためには、全芳香族含有量が15%以下であることが好ましく、より好ましくは10%以下、さらには5%以下であることが好ましい。即ち、作動油基油の全芳香族含有量が15%を超える場合には、酸化安定性が劣るため好ましくない。

なお、ここで言う全芳香族含有量とは、ASTM D2549に規定される方法に準拠して測定される芳香族留分 (aromatics fraction) 含有量を意味している。

【0025】

基油の動粘度にも、特に制限はないが、上記のような変速機の潤滑油として使用する場合には、100℃における動粘度が $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上であることが好ましく、より好ましくは $3\text{ mm}^2/\text{s}$ 以上である。一方、その動粘度は、 $20\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましく、 $10\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下、特に $8\text{ mm}^2/\text{s}$ 以下であることが好ましい。基油の100℃における動粘度が $2\text{ mm}^2/\text{s}$ 未満である場合には、十分な耐摩耗性が得られない上に蒸発特性が劣る可能性があるため好ましくない。一方、動粘度が $20\text{ mm}^2/\text{s}$ を超える場合には低摩擦性能を発揮しにくく、低温性能が悪くなる可能性があるため好ましくない。本発明においては、上記基油の中から選ばれる2種以上の基油を任意に混合した混合物等が使用でき、100℃における動粘度が上記の好ましい範囲内に入る限りにおいては、基油単独の動粘度が上記以外のものであっても使用可能である。

【0026】

また、基油の粘度指数にも、特別な制限はないが、80以上であることが好ましく、100以上であることがさらに好ましく、特に変速機の潤滑油として使用する場合には、120以上であることが好ましい。基油の粘度指数を高めることでよりオイル消費が少なく、低温粘度特性、省燃費性能に優れた作動油を得ることができる。

【0027】

上記有機系含酸素化合物としては、1価又は多価アルコール類、カルボン酸類、エーテル類、エステル類及びこれらの誘導体から成る群より選ばれた少なくとも1種の化合物であることが望ましく、その含有量としては、潤滑油全量基準で

0.05～3.0%の範囲内であることが望ましい。

【0028】

アルコール類の具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。

1. 1 1価アルコール類
1. 2 2価のアルコール類
1. 3 3価以上のアルコール類
1. 4 上記1～3から選ばれるアルコール類のアルキレンオキサイド付加物
1. 5 上記1～4から選ばれる1種又は2種以上の混合物

【0029】

1価アルコール類としては、ヒドロキシル基を分子中に1つ有するものであり、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール（1-プロパノール、2-プロパノール）、ブタノール（1-ブタノール、2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール）、ペンタノール（1-ペンタノール、2-ペンタノール、3-ペンタノール、2-メチル-1-ブタノール、3-メチル-1-ブタノール、3-メチル-2-ブタノール、2-メチル-2-ブタノール、2, 2-ジメチル-1-プロパノール）、ヘキサノール（1-ヘキサノール、2-ヘキサノール、3-ヘキサノール、2-メチル-1-ペンタノール、2-メチル-2-ペンタノール、2-メチル-3-ペンタノール、3-メチル-1-ペンタノール、3-メチル-2-ペンタノール、3-メチル-3-ペンタノール、4-メチル-1-ペンタノール、4-メチル-2-ペンタノール、2, 3-ジメチル-1-ブタノール、2, 3-ジメチル-2-ブタノール、3, 3-ジメチル-1-ブタノール、3, 3-ジメチル-2-ブタノール、2-エチル-1-ブタノール、2, 2-ジメチルブタノール）、ヘプタノール（1-ヘプタノール、2-ヘプタノール、3-ヘプタノール、2-メチル-1-ヘキサノール、2-メチル-2-ヘキサノール、2-メチル-3-ヘキサノール、5-メチル-2-ヘキサノール、3-エチル-3-ペンタノール、2, 2-ジメチル-3-ペンタノール、2, 3-ジメチル-3-ペンタノール、2, 4-ジメチル-3-ペンタノール、4, 4-ジメチル-2-ペンタノール、3-メチル-1-ヘキサノール、4-メチル-1-ヘキサノール、5-メチル-1-ヘキサノール、2-

エチルペンタノール)、オクタノール(1-オクタノール、2-オクタノール、3-オクタノール、4-メチル-3-ヘプタノール、6-メチル-2-ヘプタノール、2-エチル-1-ヘキサノール、2-プロピル-1-ペンタノール、2, 4, 4-トリメチル-1-ペンタノール、3, 5-ジメチル-1-ヘキサノール、2-メチル-1-ヘプタノール、2, 2-ジメチル-1-ヘキサノール)、ノナノール(1-ノナノール、2-ノナノール、3, 5, 5-トリメチル-1-ヘキサノール、2, 6-ジメチル-4-ヘプタノール、3-エチル-2, 2-ジメチル-3-ペンタノール、5-メチルオクタノール等)、デカノール(1-デカノール、2-デカノール、4-デカノール、3, 7-ジメチル-1-オクタノール、2, 4, 6-トリメチルヘプタノール等)、ウンデカノール、ドデカノール、トリデカノール、テトラデカノール、ペンタデカノール、ヘキサデカノール、ヘプタデカノール、オクタデカノール(ステアリルアルコール等)、ノナデカノール、エイコサノール、ヘンエイコサノール、トリコサノール、テトラコサノール等の炭素数1~40の1価アルキルアルコール類(これらアルキル基は直鎖状であっても分枝状であっても良い);エテノール、プロペノール、ブテノール、ヘキセノール、オクテノール、デセノール、ドデセノール、オクタデセノール(オレイルアルコール等)等炭素数2~40の1価アルケニルアルコール類(これらアルケニル基は直鎖状であっても分枝状であっても良く、また、二重結合の位置も任意である);シクロペンタノール、シクロヘキサノール、シクロヘプタノール、シクロオクタノール、メチルシクロペンタノール、メチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール、エチルシクロヘキサノール、プロピルシクロヘキサノール、ブチルシクロヘキサノール、ジメチルシクロヘキサノール、シクロペンチルメタノール、シクロヘキシルメタノール(1-シクロヘキシルエタノール、2-シクロヘキシルエタノール等)、シクロヘキシルエタノール、シクロヘキシルプロパノール(3-シクロヘキシルプロパノール等)、シクロヘキシルブタノール(4-シクロヘキシルブタノール等)、ブチルシクロヘキサノール、3, 3, 5, 5-テトラメチルシクロヘキサノール等の炭素数3~40の1価(アルキル)シクロアルキルアルコール類(これらアルキル基は直鎖状であっても分枝状であっても良く、また、アルキル基、ヒドロキシル基の置換位置も任意

である) ; フェニルアルコール、メチルフェニルアルコール (o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール)、クレオソール、エチルフェニルアルコール、プロピルフェニルアルコール、ブチルフェニルアルコール、ブチルメチルフェニルアルコール (3-メチル-6-tert-ブチルフェニルアルコール等)、ジメチルフェニルアルコール、ジエチルフェニルアルコール、ジブチルフェニルアルコール (2, 6-ジ-tert-ブチルフェニルアルコール、2, 4-ジ-tert-ブチルフェニルアルコール等)、ジブチルメチルフェニルアルコール (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニルアルコール等)、ジブチルエチルフェニルアルコール (2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェニルアルコール等)、トリブチルフェニルアルコール (2, 4, 6-トリ-tert-ブチルフェニルアルコール等)、ナフトール (α -ナフトール、 β -ナフトール等)、ジブチルナフトール (2, 4-ジ-tert-ブチル- α -ナフトール等)等の (アルキル) アリールアルコール類 (これらアルキル基は直鎖状であっても分枝状であっても良く、また、アルキル基、ヒドロキシル基の置換位置も任意である) 等; 6-(4-オキシ-3, 5-ジ-tert-ブチル-アニリノ)-2, 4-ビス-(n-オクチル-チオ)-1, 3, 5-トリアジン等及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0030】

これらの中では、硬質炭素薄膜をコーティングした摺動部材と任意の材料からなる摺動面の摩擦をより低下させることができ、揮発性が低く高温条件においても摩擦低減効果を発揮できる点で、オレイルアルコール、ステアシルアルコール等の炭素数12~18の直鎖又は分枝のアルキル又はアルケニルアルコール類がより好ましい。

【0031】

2価アルコールとしては、具体的には、ヒドロキシル基を分子中に2つ有するものであり、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 3-プロパンジオール、1, 4-ブタンジオール、1, 2-ブタンジオール、2-メチル-1, 3-プロパンジオ

ール、1, 5-ペンタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、2-メチル-2-プロピル-1, 3-プロパンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール、1, 13-トリデカンジオール、1, 14-テトラデカンジオール、1, 15-ヘプタデカンジオール、1, 16-ヘキサデカンジオール、1, 17-ヘプタデカンジオール、1, 18-オクタデカンジオール、1, 19-ノナデカンジオール、1, 20-イコサデカンジオール等の炭素数2~40のアルキル又はアルケニルジオール類（これらアルキル基又はアルケニル基は直鎖状でも分枝状でも良く、アルケニル基の二重結合の位置は任意であり、ヒドロキシル基の置換位置も任意である）；シクロヘキサジオール、メチルシクロヘキサジオール等の（アルキル）シクロアルカンジオール類（アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、アルキル基、ヒドロキシル基の置換位置は任意である）、ベンゼンジオール（カテコール等）、メチルベンゼンジオール、エチルベンゼンジオール、ブチルベンゼンジオール（*p*-*tert*-ブチルカテコール等）、ジブチルベンゼンジオール（4, 6-ジ-*tert*-ブチル-レゾルシン等）、4, 4'-チオビス-（3-メチル-6-*tert*-ブチル-フェノール）、4, 4'-ブチリデンビス-（3-メチル-6-*tert*-ブチル-フェノール）、2, 2'-メチレンビス-（4-メチル-6-*tert*-ブチル-フェノール）、2, 2'-チオビス-（4, 6-ジ-*tert*-ブチル-レゾルシン）、2, 2'-メチレンビス-（4-エチル-6-*tert*-ブチル-フェノール）、4, 4'-メチレンビス-（2, 6-ジ-*tert*-ブチル-フェノール）、2, 2'-（3, 5-ジ-*tert*-ブチル-4-ビドロキシ）プロパン、4, 4'-シクロヘキシリデンビス-（2, 6-ジ-*tert*-ブチル-フェノール）、等の炭素数2~40の2価（アルキル）アリーールアルコール類（アルキル基は直鎖状でも分枝状でも良く、アルキル基、ヒドロキシル基の置換位置は任意である）等；*p*-*tert*-ブチルフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物、*p*-*te*

r t-ブチルフェノールとアセトアルデヒドとの縮合物等；及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0032】

これらの中では、硬質炭素薄膜をコーティングした摺動部材と任意の材料からなる摺動面の摩擦をより低下させることができる点で、エチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、ネオペンチルグリコール、1, 6-ヘキサジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、2-エチル-2-メチル-1, 3-プロパンジオール、1, 7-ヘプタンジオール、1, 8-オクタンジオール、1, 9-ノナンジオール、1, 10-デカンジオール、1, 11-ウンデカンジオール、1, 12-ドデカンジオール等が好ましい。また、2, 6-ジ t e r t -ブチル-4-(3, 5-ジ t e r t -ブチル-4-ヒドロキシベンジル) フェニルアルコール等の分子量 300 以上、好ましくは 400 の高分子量のヒンダードアルコール類が、高温条件（例えば内燃機関等の摺動条件）においても揮発しにくく耐熱性に優れ、摩擦低減効果を発揮できるとともに、優れた酸化安定性をも付与できる点で好ましい。

【0033】

3価以上のアルコール類としては、具体的には、ヒドロキシル基を3つ以上有するものであり、通常 3～10 価、好ましくは 3～6 価の多価アルコールが用いられる。これら成分の具体例としては、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン等のトリメチロールアルカン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトラール、ソルビトール、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等、及びこれらの重合体又は縮合物（例えば、ジグリセリン、トリグリセリン、テトラグリセリン等のグリセリンの 2～8 量体等、ジトリメチロールプロパン等のトリメチロールプロパンの 2～8 量体等、ジペンタエリスリトール等のペンタエリスリトールの 2～4 量体等、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物等の縮合化合物（分子内縮合化合物、分子間縮合化合物又は自己

縮合化合物)等が挙げられる。

【0034】

また、キシロース、アラビトール、リボース、ラムノース、グルコース、フルクトース、ガラクトース、マンノース、ソルボース、セロビオース、マントース、イソマルトース、トレハロース、スクロース等の糖類も使用可能である。

【0035】

これらの中では、グリセリン、トリメチロールアルカン（例えば、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、トリメチロールブタン）、ペンタエリスリトール、1, 2, 4-ブタントリオール、1, 3, 5-ペンタントリオール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 3, 4-ブタンテトロール、ソルビトール、ソルビタン、ソルビトールグリセリン縮合物、アドニトール、アラビトール、キシリトール、マンニトール等の3～6価の多価アルコール及びこれらの混合物等がより好ましく、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ソルビタン及びこれらの混合物がさらに好ましく、酸素含有量が20%以上、好ましくは30%以上、特に好ましくは40%である多価アルコール類であることが特に好ましい。6価を超える多価アルコールの場合、粘度が高くなりすぎる。

【0036】

上記1. 4成分は、1. 1～1. 3から選ばれるアルコール類のアルキレンオキサイド付加物であり、具体的には、当該アルコール類に炭素数2～6、好ましくは炭素数2～4のアルキレンオキサイドあるいはその重合体又は共重合体を付加させ、アルコール類のヒドロキシル基をハイドロカルビルエーテル化又はハイドロカルビルエステル化したものが挙げられる。炭素数2～6のアルキレンオキサイドとしては、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、1, 2-エポキシブタン (α -ブチレンオキサイド)、2, 3-エポキシブタン (β -ブチレンオキサイド)、1, 2-エポキシ-1-メチルプロパン、1, 2-エポキシヘブタン、1, 2-エポキシヘキサン等が挙げられる。これらの中では、低摩擦性に優れる点から、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドが好ましく、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイドがより好ましい。

【0037】

なお、2種以上のアルキレンオキサイドを用いた場合には、オキシアルキレン基の重合形式に特に制限はなく、ランダム共重合していても、ブロック共重合していてもよい。また、ヒドロキシル基を2～6個有する多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加させる際、全てのヒドロキシル基に付加させてもよいし、一部のヒドロキシル基のみに付加させてもよい。

【0038】

カルボン酸類としては、例えば以下のものが挙げられる。

2. 1 脂肪族モノカルボン酸類（脂肪酸類）
2. 2 脂肪族多価カルボン酸類
2. 3 炭素環カルボン酸類
2. 4 複素環式カルボン酸類
2. 5 上記1～4から選ばれる2種以上の混合物

【0039】

脂肪族モノカルボン酸類（脂肪酸類）としては、具体的には、カルボキシル基を分子中に1つ有する脂肪族モノカルボン酸類であり、例えばメタン酸、エタン酸（酢酸）、プロパン酸（プロピオン酸）、ブタン酸（酪酸、イソ酪酸等）、ペンタン酸（吉草酸、イソ吉草酸、ピバル酸等）、ヘキサン酸（カプロン酸等）、ヘプタン酸、オクタン酸（カプリル酸等）、ノナン酸（ペラルゴン酸等）、デカン酸、ウンデカン酸、ドデカン酸（ラウリン酸等）、トリデカン酸、テトラデカン酸（ミリスチン酸等）、ペンタデカン酸、ヘキサデカン酸（パルミチン酸等）、ヘプタデカン酸、オクタデカン酸（ステアリン酸等）、ノナデカン酸、イコサン酸、ヘンイコサン酸、ドコサン酸、トリコサン酸、テトラコサン酸、ペンタコサン酸、ヘキサコサン酸、ヘプタコサン酸、オクタコサン酸、ノナコサン酸、トリアコンタン酸等の炭素数1～40の飽和脂肪族モノカルボン酸（これら飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でも良い。）；プロペン酸（アクリル酸等）、プロピン酸（プロピオール酸等）、ブテン酸（メタクリル酸、クロトン酸、イソクロトン酸等）、ペンテン酸、ヘキセン酸、ヘプテン酸、オクテン酸、ノネン酸、デセン酸、ウンデセン酸、ドデセン酸、トリデセン酸、テトラデセン酸、ペンタデセン

酸、ヘキサデセン酸、ヘプタデセン酸、オクタデセン酸（オレイン酸等）、ノナデセン酸、イコセン酸、ヘンイコセン酸、ドコセン酸、トリコセン酸、テトラコセン酸、ペンタコセン酸、ヘキサコセン酸、ヘプタコセン酸、オクタコセン酸、ノナコセン酸、トリアコンテン酸等の炭素数 1～40 の不飽和脂肪族モノカルボン酸（これら不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、また不飽和結合の位置も任意である）等が挙げられる。

【0040】

脂肪族多価カルボン酸類としては、エタン二酸（シュウ酸）、プロパン二酸（マロン酸等）、ブタン二酸（コハク酸、メチルマロン酸等）、ペンタン二酸（グルタル酸、エチルマロン酸等）、ヘキサン二酸（アジピン酸等）、ヘプタン二酸（ピメリン酸等）、オクタン二酸（スベリン酸等）、ノナン二酸（アゼライン酸等）、デカン二酸（セバシン酸等）、プロペン二酸、ブテン二酸（マレイン酸、フマル酸等）、ペンテン二酸（シトラコン酸、メサコン酸等）、ヘキセン二酸、ヘプテン二酸、オクテン二酸、ノネン二酸、デセン二酸等の炭素数 2～40 の飽和又は不飽和脂肪族ジカルボン酸（これら飽和脂肪族又は不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、また不飽和結合の位置も任意である）；プロパントリカルボン酸、ブタントリカルボン酸、ペンタントリカルボン酸、ヘキサントリカルボン酸、ヘプタントリカルボン酸、オクタントリカルボン酸、ノナントリカルボン酸、デカントリカルボン酸等の飽和又は不飽和脂肪族トリカルボン酸（これら飽和脂肪族又は不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、また不飽和結合の位置も任意である）；飽和又は不飽和脂肪族テトラカルボン酸（これら飽和脂肪族又は不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、また不飽和結合の位置も任意である）等が挙げられる。

【0041】

炭素環カルボン酸類としては、具体的には、炭素環にカルボキシル基を分子中に 1 つ又は 2 つ以上有するカルボン酸類であり、例えば、シクロヘキサンモノカルボン酸、メチルシクロヘキサンモノカルボン酸、エチルシクロヘキサンモノカルボン酸、プロピルシクロヘキサンモノカルボン酸、ブチルシクロヘキサンモノカルボン酸、ペンチルシクロヘキサンモノカルボン酸、ヘキシルシクロヘキサン

モノカルボン酸、ヘプチルシクロヘキサンモノカルボン酸、オクチルシクロヘキサンモノカルボン酸、シクロヘプタンモノカルボン酸、シクロオクタンモノカルボン酸、トリメチルシクロペンタンジカルボン酸（ショウノウ酸等）等の炭素数 3～40 の、ナフテン環を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸（アルキル基、アルケニル基を置換基として有する場合、それらは直鎖状でも分枝状でも良く、二重結合の位置も任意であり、また、その置換数、置換位置も任意である）；ベンゼンカルボン酸（安息香酸）、メチルベンゼンカルボン酸（トルイル酸等）、エチルベンゼンカルボン酸、プロピルベンゼンカルボン酸、ベンゼンジカルボン酸（フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸等）、ベンゼントリカルボン酸（トリメリット酸等）、ベンゼンテトラカルボン酸（ピロメリット酸等）ナフタリンカルボン酸（ナフトエ酸等）等、炭素数 7～40 の芳香族モノカルボン酸類、フェニルプロパン酸（ヒドロアトロパ酸）、フェニルプロペン酸（アトロパ酸、ケイ皮酸等）、サリチル酸、炭素数 1～30 のアルキル基を 1 つ又は 2 つ以上有するアルキルサリチル酸等の炭素数 7～40 のアリール基を有するモノ、ジ、トリ又はテトラカルボン酸（アルキル基、アルケニル基を置換基として有する場合、それらは直鎖状でも分枝状でも良く、二重結合の位置も任意であり、また、その置換数、置換位置も任意である）等が挙げられる。

【0042】

複素環式カルボン酸類としては、具体的には、カルボキシル基を分子中に 1 つ又は 2 つ以上有する複素環式カルボン酸類であり、例えば、フランカルボン酸、チオフェンカルボン酸、ピリジンカルボン酸（ニコチン酸、イソニコチン酸等）等、炭素数 5～40 の、複素環式カルボン酸類が挙げられる。

【0043】

エーテル類としては、具体的には、例えば以下のものが挙げられる。

3. 1 飽和又は不飽和脂肪族エーテル類
3. 2 芳香族エーテル類
3. 3 環式エーテル類
3. 4 上記 1～4 から選ばれる 2 種以上の混合物

【0044】

脂肪族単一エーテル類としては、具体的には、例えば、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジ n -プロピルエーテル、ジイソプロピルエーテル、ジブチルエーテル、ジイソブチルエーテル、ジ n -アミルエーテル、ジイソアミルエーテル、ジヘキシルエーテル、ジヘプチルエーテル、ジオクチルエーテル、ジノニルエーテル、ジデシルエーテル、ジウンデシルエーテル、ジドデシルエーテル、ジトリデシルエーテル、ジテトラデシルエーテル、ジペンタデシルエーテル、ジヘキサデシルエーテル、ジヘプタデシルエーテル、ジオクタデシルエーテル、ジノナデシルエーテル、ジイコシルエーテル、メチルエチルエーテル、メチル n -プロピルエーテル、メチルイソプロピルエーテル、メチルイソブチルエーテル、メチル t e r t ブチルエーテル、メチル n -アミルエーテル、メチルイソアミルエーテル、エチル n -プロピルエーテル、エチルイソプロピルエーテル、エチルイソブチルエーテル、エチル t e r t ブチルエーテル、エチル n -アミルエーテル、エチルイソアミルエーテル、ジビニルエーテル、ジアリルエーテル、メチルビニルエーテル、メチルアリルエーテル、エチルビニルエーテル、エチルアリルエーテル等の炭素数1～40の飽和又は不飽和脂肪族エーテル類（これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、不飽和結合の位置は任意である）が挙げられる。

【0045】

芳香族エーテル類としては、具体的には、例えば、アニソール、フェネトール、フェニルエーテル、ベンジルエーテル、フェニルベンジルエーテル、 α -ナフチルエーテル、 β -ナフチルエーテル、ポリフェニルエーテル、パーフルオロエーテル等が挙げられ、これらは飽和又は不飽和脂肪族基を有していても良い（これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である）。これらはその使用条件、特に常温において液状であることが好ましい。

【0046】

環式エーテル類としては、具体的には、例えば、酸化エチレン、酸化プロピレン、酸化トリメチレン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、ジオキサン、グリシジルエーテル類等の炭素数2～40の環式エーテル類が挙げられ、これ

らは飽和又は不飽和脂肪族基、炭素環、飽和又は不飽和脂肪族基を有する炭素環を有していても良い（これら飽和又は不飽和脂肪族は直鎖状でも分枝状でもよく、不飽和結合の位置は任意であり、また、その置換位置も数も任意である）。

【0047】

エステル類としては、具体的には、以下のものが挙げられる。

4. 1 脂肪酸モノカルボン酸類（脂肪酸類）のエステル
4. 2 脂肪族多価カルボン酸類のエステル
4. 3 炭素環カルボン酸類のエステル
4. 4 複素環式カルボン酸類のエステル
4. 5 アルコール類又はエステル類のアルキレンオキサイド付加物
4. 6 上記1～5から選ばれる任意の混合物

なお、上記4. 1～4. 5に挙げたエステル類としては、ヒドロキシル基又はカルボキシル基が全てエステル化された完全エステルでも良く、ヒドロキシル基又はカルボキシル基が一部残存した部分エステルであっても良い。

【0048】

上記4. 1成分としては、前述の脂肪酸モノカルボン酸類（脂肪酸類）から選ばれる1種又は2種以上と前述の1価、2価又は3価以上のアルコール類から選ばれる1種又は2種以上とのエステルであり、脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤が含まれる。脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤としては、炭素数6～30、好ましくは炭素数8～24、特に好ましくは炭素数10～20の直鎖状又は分枝状炭化水素基を有する脂肪酸エステルであり、かかる炭化水素基を有する脂肪酸と脂肪族1価アルコール又は脂肪族多価アルコールとからなるエステルなどを例示できる。ここでいう脂肪酸とは脂肪族モノカルボン酸を示す。具体的な好適例としては、グリセリンモノオレート、グリセリンジオレート、ソルビタンモノオレート、ソルビタンジオレートなどが挙げられる。

【0049】

脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤以外の4. 1成分としては、炭素数1～5あるいは炭素数31～40の直鎖状又は分枝状炭化水素基を有する脂肪酸エステルが挙げられ、かかる炭化水素基を有する脂肪酸と脂肪族1価アルコール又は脂肪

族多価アルコールとからなるエステルなどを例示できる。

これらのうち、 100°C における動粘度が $1\sim 100\text{ mm}^2/\text{s}$ のものは潤滑油基油として使用することができ、通常、上記脂肪酸エステル系無灰摩擦調整剤と区別することができる。これらの例としては、例えば、トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネート、ペンタエリスリトール2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトールペラルゴネート等の、炭素数 $3\sim 40$ 、好ましくは炭素数 $4\sim 18$ 、特に好ましくは $4\sim 12$ の3価以上のポリオール類、特にネオペンチル構造を有する3価以上のポリオール類と、炭素数 $1\sim 40$ 、好ましくは炭素数 $4\sim 18$ 、特に好ましくは $6\sim 12$ のモノカルボン酸から選ばれる1種又は2種以上との単一エステル類あるいはコンプレックスエステル類等のポリオールエステル類及びこれらの混合物、あるいは、さらにアルキレンオキシドを付加させたもの等が挙げられる。これらはヒドロキシル基又はカルボキシル基が全てエステル化された完全エステルでも良く、ヒドロキシル基又はカルボキシル基が一部残存した部分エステルでも良いが、完全エステルであることが好ましく、そのヒドロキシル基価は通常 100 mg KOH/g 以下、より好ましくは 50 mg KOH/g 以下、特に好ましくは 10 mg KOH/g 以下である。

また、これら潤滑油基油の 100°C における動粘度は、好ましくは $2\sim 60\text{ mm}^2/\text{s}$ 、特に好ましくは $3\sim 50\text{ mm}^2/\text{s}$ である。

【0050】

4. 2としては、前述の脂肪族多価カルボン酸類から選ばれる1種又は2種以上と前述の1価、2価又は3価以上のアルコール類から選ばれる1種又は2種以上とのエステル等であり、好ましい具体例としては、例えば、ジブチルマレエート、ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシルアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ2-エチルヘキシルセバケート等の炭素数 $2\sim 40$ 、好ましくは炭素数 $4\sim 18$ 、特に好ましくは $6\sim 12$ のジカルボン酸類から選ばれる1種又は2種以上の多価カルボン酸類と、炭素数 $4\sim 40$ 、好ましくは炭素数 $4\sim 18$ 、特に好ましくは $6\sim 14$ の1価アルコール類から選ばれる1種又は2種以上とのジエステル類、あるいはこれらジエステル類（例

例えばジブチルマレエート等)と炭素数4~16のポリ α オレフィン等との共重合体、無水酢酸等に α オレフィンを付加した化合物と炭素数1~40のアルコール類とのエステル等が挙げられる。これらのうち、100℃における動粘度が1~100 mm²/sのものは潤滑油基油として使用することができる。

【0051】

4. 3としては、前述の炭素環カルボン酸類から選ばれる1種又は2種以上と前述の1価、2価又は3価以上のアルコール類から選ばれる1種又は2種以上とのエステル等が挙げられ、好ましい具体例としては、例えば、フタル酸エステル類、トリメリット酸エステル類、ピロメリット酸エステル類、サリチル酸エステル類等の芳香族カルボン酸エステル類が挙げられる。これらのうち、100℃における動粘度が1~100 mm²/sのものは潤滑油基油として使用することができる。

【0052】

4. 4としては、前述の複素環式カルボン酸類から選ばれる1種又は2種以上と前述の1価、2価又は3価以上のアルコール類から選ばれる1種又は2種以上とのエステル類が挙げられる。これらのうち、100℃における動粘度が1~100 mm²/sのものは潤滑油基油として使用することができる。

【0053】

4. 5としては、前述の1価、2価又は3価以上のアルコール類から選ばれる1種又は2種以上にアルキレンオキシドを付加してエステル化したものや、前述の4. 1~4. 4から選ばれるエステルにアルキレンオキシドを付加したもの等が挙げられる。これらのうち、100℃における動粘度が1~100 mm²/sのものは潤滑油基油として使用することができる。

【0054】

上記含酸素有機化合物の誘導体としては、具体的には、例えば、上記アルコール類、カルボン酸類、エステル類、エーテル類から選ばれる1種を硫化した化合物、ハロゲン化(フッ化、塩化等)した化合物、硫酸、硝酸、硼酸、リン酸及びこれらの酸のエステル類又は金属塩類との反応生成物、金属、金属含有化合物、あるいは、アミン化合物との反応生成物、等が挙げられる。

これらの中では、アルコール類及びカルボン酸類並びにこれらの誘導体から選ばれる1種又は2種以上と、アミン化合物との反応生成物（例えばマンニッヒ反応生成物、アシル化反応生成物、アミド等）が好ましい例として挙げられる。

ここでいうアミン化合物としては、アンモニア、モノアミン、ジアミン、ポリアミンが挙げられる。より具体的には、アンモニア；メチルアミン、エチルアミン、プロピルアミン、ブチルアミン、ペンチルアミン、ヘキシルアミン、ヘプチルアミン、オクチルアミン、ノニルアミン、デシルアミン、ウンデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ヘキサデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、ステアリルアミン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、ジプロピルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン、ジノニルアミン、ジデシルアミン、ジウンデシルアミン、ジドデシルアミン、ジトリデシルアミン、ジテトラデシルアミン、ジペンタデシルアミン、ジヘキサデシルアミン、ジヘプタデシルアミン、ジオクタデシルアミン、メチルエチルアミン、メチルプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルプロピルアミン、エチルブチルアミン、及びプロピルブチルアミン等の炭素数1～30のアルキル基（これらのアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を有するアルキルアミン；エテニルアミン、プロペニルアミン、ブテニルアミン、オクテニルアミン、及びオレイルアミン等の炭素数2～30のアルケニル基（これらのアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を有するアルケニルアミン；メタノールアミン、エタノールアミン、プロパノールアミン、ブタノールアミン、ペンタノールアミン、ヘキサノールアミン、ヘプタノールアミン、オクタノールアミン、ノナノールアミン、メタノールエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールプロパノールアミン、エタノールブタノールアミン、及びプロパノールブタノールアミン等の炭素数1～30のアルカノール基（これらのアルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい）を有するアルカノールアミン；メチレンジアミン、エチレンジアミン、プロピレンジアミン、及びブチレンジアミン等の炭素数1～30のアルキレン基を有するアルキレンジアミン；ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、

ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミン；ウンデシルジエチルアミン、ウンデシルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、オレイルジエタノールアミン、オレイルプロピレンジアミン、ステアリルテトラエチレンペンタミン等の上記モノアミン、ジアミン、ポリアミンに炭素数 8～20 のアルキル基又はアルケニル基を有する化合物や N-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等の複素環化合物；これらの化合物のアルキレンオキシド付加物；及びこれらの混合物等が例示できる。

【0055】

これら窒素化合物の中でもデシルアミン、ドデシルアミン、トリデシルアミン、ヘプタデシルアミン、オクタデシルアミン、オレイルアミン及びステアリルアミン等の炭素数 10～20 のアルキル基又はアルケニル基を有する脂肪族アミン（これらは直鎖状でも分枝状でもよい）が好ましい例として挙げることができる。

これら含酸素有機化合物の誘導体の中でも、オレイン酸アミドのような炭素数 8～20 のカルボン酸アミド類が好ましい例として挙げられる。

【0056】

上記脂肪族アミン系化合物としては、炭素数 6～30、好ましくは炭素数 8～24、特に好ましくは炭素数 10～20 の直鎖状又は分枝状炭化水素基を有するものを挙げることができる。炭素数が 6～30 の範囲外の場合は、摩擦低減効果が十分に得られない可能性がある。

【0057】

炭素数 6～30 の直鎖状又は分枝状炭化水素基としては、具体的には、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等のアルキル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセ

ニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル基、テトラコセニル基、ペンタコセニル基、ヘキサコセニル基、ヘプタコセニル基、オクタコセニル基、ノナコセニル基、トリアコンテニル基等のアルケニル基などを挙げることができる。

なお、上記アルキル基及びアルケニル基には、考えられる全ての直鎖状構造及び分枝状構造が含まれ、また、アルケニル基における二重結合の位置は任意である。

【0058】

上記脂肪族アミン化合物としては、脂肪族モノアミン又はそのアルキレンオキシド付加物、脂肪族ポリアミン、イミダゾリン化合物等、及びこれらの誘導体等を例示できる。具体的には、ラウリルアミン、ラウリルジエチルアミン、ラウリルジエタノールアミン、ドデシルジプロパノールアミン、パルミチルアミン、ステアリルアミン、ステアリルテトラエチレンペンタミン、オレイルアミン、オレイルプロピレンジアミン、オレイルジエタノールアミン、N-ヒドロキシエチルオレイルイミダゾリン等の脂肪族アミン化合物や、これら脂肪族アミン化合物のN, N-ジポリオキシアルキレン-N-アルキル（又はアルケニル）（炭素数6～28）等のアミンアルキレンオキシド付加物、これら脂肪族アミン化合物に炭素数2～30のモノカルボン酸（脂肪酸等）や、シュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2～30のポリカルボン酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したりアミド化した、いわゆる酸変性化合物等が挙げられる。好適な例としては、N, N-ジポリオキシエチレン-N-オレイルアミン等が挙げられる。

【0059】

また、本発明に用いる手動変速機用潤滑油に含まれる脂肪族アミン系化合物の含有量については、潤滑油全量基準で、0.05～3.0%であることが好ましく、更に好ましくは0.1～2.0%、特に好ましくは0.5～1.4%であることがよい。上記含有量が0.05%未満であると摩擦低減効果が小さくなり易く、3.0%を超えると潤滑油への溶解性や貯蔵安定性が著しく悪化し、沈殿物

が発生し易いので、好ましくない。

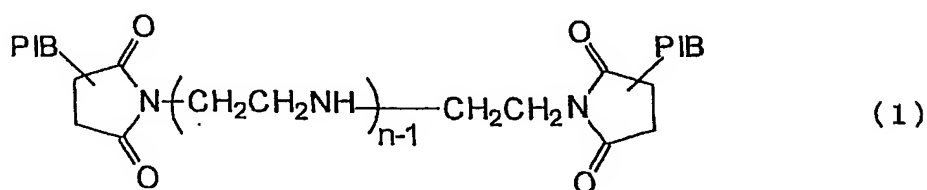
【0060】

一方、本発明に用いる手動変速機用潤滑油は、ポリブテニルコハク酸イミド及び／又はその誘導体を含むことが好適である。

上記ポリブテニルコハク酸イミドとしては、次の一般式（1）及び（2）

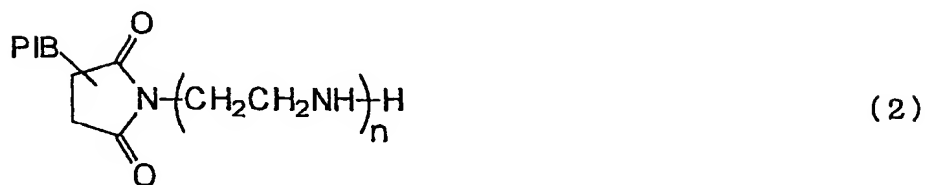
【0061】

【化1】



【0062】

【化2】



で表される化合物が挙げられる。これら一般式におけるPIBは、ポリブテニル基を示し、高純度イソブテン又は1-ブテンとイソブテンの混合物をフッ化ホウ素系触媒又は塩化アルミニウム系触媒で重合させて得られる数平均分子量が900～3500、望ましくは1000～2000のポリブテンから得られる。上記数平均分子量が900未満の場合は清浄性効果が劣り易く、3500を超える場合は低温流動性に劣り易いため、望ましくない。

また、上記一般式における n は、清浄性に優れる点から 1～5 の整数、より望ましくは 2～4 の整数であることがよい。更に、上記ポリブテンは、製造過程の触媒に起因して残留する微量のフッ素分や塩素分を吸着法や十分な水洗等の適切な方法により、50 ppm 以下、より望ましくは 10 ppm 以下、特に望ましくは 1 ppm 以下まで除去してから用いることもよい。

【0063】

更に、上記ポリブテニルコハク酸イミドの製造方法としては、特に限定はないが、例えば、上記ポリブテンの塩素化物又は塩素やフッ素が充分除去されたポリブテンと無水マレイン酸とを 100～200℃で反応させて得られるポリブテニルコハク酸を、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンと反応させることにより得ることができる。

【0064】

一方、上記ポリブテニルコハク酸イミドの誘導体としては、上記般式 (1) 又は (2) で表される化合物に、ホウ素化合物や含酸素有機化合物を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるホウ素変性又は酸変性化合物を例示できる。その中でもホウ素含有ポリブテニルコハク酸イミド、特にホウ素含有ビスポリブテニルコハク酸イミドが最も好ましいものとして挙げられる。

【0065】

上記ホウ素化合物としては、ホウ酸、ホウ酸塩、ホウ酸エステル等が挙げられる。具体的には、上記ホウ酸として、オルトホウ酸、メタホウ酸及びテトラホウ酸などが挙げられる。また、上記ホウ酸塩としては、アンモニウム塩等、具体的には、例えばメタホウ酸アンモニウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウム等のホウ酸アンモニウムが好適例として挙げられる。また、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸と好ましくは炭素数 1～6 のアルキルアルコールとのエステル、より具体的には例えば、ホウ酸モノメチル、ホウ酸ジメチル、ホウ酸トリメチル、ホウ酸モノエチル、ホウ酸ジエチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸モノプロピル、ホウ酸ジプロピル、ホウ酸トリプロピル、ホウ

酸モノブチル、ホウ酸ジブチル、ホウ酸トリブチル等が好適例として挙げられる。なお、ホウ素含有ポリブテニルコハク酸イミドにおけるホウ素含有量Bと窒素含有量Nとの質量比「B/N」は、通常0.1～3であり、好ましくは、0.2～1である。

また、上記含酸素有機化合物としては、具体的には、例えばぎ酸、酢酸、グリコール酸、プロピオン酸、乳酸、酪酸、吉草酸、カプロン酸、エナント酸、カプリル酸、ペラルゴン酸、カプリン酸、ウンデシル酸、ラウリン酸、トリデカン酸、ミリスチン酸、ペンタデカン酸、パルミチン酸、マルガリン酸、ステアリン酸、オレイン酸、ノナデカン酸、エイコサン酸等の炭素数1～30のモノカルボン酸や、シュウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2～30のポリカルボン酸並びにこれらの無水物、又はエステル化合物、炭素数2～6のアルギレンオキサイド、ヒドロキシ（ポリ）オキシアルキレンカーボネート等が挙げられる。

【0066】

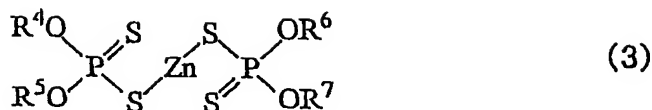
なお、本発明に用いる潤滑油において、ポリブテニルコハク酸イミド及び／又はその誘導体の含有量は特に制限されないが、0.1～15%が望ましく、より望ましくは1.0～12%であることが好ましい。0.1%未満では清浄性効果に乏しくなることがあり、15%を超えると含有量に見合う清浄性効果が得られにくく、抗乳化性が悪化し易い。

【0067】

更にまた、本発明に用いる潤滑油組成物は、次の一般式（3）

【0068】

【化3】



で表されるジチオリン酸亜鉛を含有することが好適である。

上記式(3)中の R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 は、それぞれ別個に炭素数1～24の炭化水素基を示す。これら炭化水素基としては、炭素数1～24の直鎖状又は分枝状のアルキル基、炭素数3～24の直鎖状又は分枝状のアルケニル基、炭素数5～13のシクロアルキル基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルシクロアルキル基、炭素数6～18のアリール基又は直鎖状若しくは分枝状のアルキルアリール基、炭素数7～19のアリールアルキル基等のいずれかであることが望ましい。また、アルキル基やアルケニル基は、第1級、第2級及び第3級のいずれであつてもよい。

【0069】

上記 R^4 、 R^5 、 R^6 及び R^7 としては、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基等のアルキル基、プロペニル基、イソプロペニル基、ブテニル基、ブタジエニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペンタデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オレイル基等のオクタデセニル基、ノナデセニル基、イコセニル基、ヘンイコセニル基、ドコセニル基、トリコセニル基、テトラコセニル基等のアルケニル基、シクロペン

チル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等のシクロアルキル基、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、エチルシクロペンチル基、プロピルシクロペンチル基、エチルメチルシクロペンチル基、トリメチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、エチルジメチルシクロペンチル基、プロピルメチルシクロペンチル基、プロピルエチルシクロペンチル基、ジープロピルシクロペンチル基、プロピルエチルメチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、エチルシクロヘキシル基、プロピルシクロヘキシル基、エチルメチルシクロヘキシル基、トリメチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、エチルジメチルシクロヘキシル基、プロピルメチルシクロヘキシル基、プロピルエチルシクロヘキシル基、ジープロピルシクロヘキシル基、プロピルエチルメチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、エチルシクロヘプチル基、プロピルシクロヘプチル基、エチルメチルシクロヘプチル基、トリメチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基、エチルジメチルシクロヘプチル基、プロピルメチルシクロヘプチル基、プロピルエチルシクロヘプチル基、ジープロピルシクロヘプチル基、プロピルエチルメチルシクロヘプチル基等のアルキルシクロアルキル基、フェニル基、ナフチル基等のアリール基、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、エチルメチルフェニル基、トリメチルフェニル基、ブチルフェニル基、プロピルメチルフェニル基、ジエチルフェニル基、エチルジメチルフェニル基、テトラメチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等のアルキルアリール基、ベンジル基、メチルベンジル基、ジメチルベンジル基、フェネチル基、メチルフェネチル基、ジメチルフェネチル基等のアリールアルキル基、等が例示できる。

なお、R⁴、R⁵、R⁶ 及び R⁷ がとり得る上記炭化水素基には、考えられる全ての直鎖状構造及び分枝状構造をが含まれ、また、アルケニル基の二重結合の位置、アルキル基のシクロアルキル基への結合位置、アルキル基のアリール基への結合位置、及びアリール基のアルキル基への結合位置は任意である。また、上記炭化水素基の中でも、その炭化水素基が、直鎖状又は分枝状の炭素数 1 ~ 18

のアルキル基である場合若しくは炭素数 6～18 のアリール基、又は直鎖状若しくは分枝状アルキルアリール基である場合が特に好ましい。

【0070】

上記ジチオリン酸亜鉛の好適な具体例としては、例えば、ジイソプロピルジチオリン酸亜鉛、ジイソブチルジチオリン酸亜鉛、ジ-sec-ブチルジチオリン酸亜鉛、ジ-sec-ペンチルジチオリン酸亜鉛、ジ-n-ヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジ-sec-ヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジオクチルジチオリン酸亜鉛、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジ-n-デシルジチオリン酸亜鉛、ジ-n-ドデシルジチオリン酸亜鉛、ジイソトリデシルジチオリン酸亜鉛、及びこれらの任意の組合せに係る混合物等が挙げられる。

【0071】

また、上記ジチオリン酸亜鉛の含有量は、特に制限されないが、より高い摩擦低減効果を発揮させる観点から、潤滑油全量基準且つリン元素換算量で、0.1%以下であることが好ましく、また0.06%以下であることがより好ましく、更にはジチオリン酸亜鉛が含有されないことが特に好ましい。ジチオリン酸亜鉛の含有量がリン元素換算量で0.1%を超えると、DLC部材と鉄基部材との摺動面における上記有機系含酸素化合物や上記脂肪族アミン系化合物の優れた摩擦低減効果が阻害されるおそれがある。

【0072】

上記ジチオリン酸亜鉛の製造方法としては、従来方法を任意に採用することができ、特に制限されないが、具体的には、例えば、上記R⁴、R⁵、R⁶及びR⁷に対応する炭化水素基を持つアルコール又はフェノールを五二硫化りんと反応させてジチオリン酸とし、これを酸化亜鉛で中和させることにより合成することができる。なお、上記ジチオリン酸亜鉛の構造は、使用する原料アルコールによって異なることは言うまでもない。

本発明においては、上記一般式(3)に包含される2種以上のジチオリン酸亜鉛を任意の割合で混合して使用することもできる。

【0073】

上述のように、本発明に使用する手動変速機用潤滑油は、DLCなどの硬質炭

素薄膜との摺動面に用いた場合に、極めて優れた低摩擦特性を示すものであるが、特に変速機の作動油として必要な性能を高める目的で、金属系清浄剤、酸化防止剤、粘度指数向上剤、他の無灰摩擦調整剤、他の無灰分散剤、磨耗防止剤若しくは極圧剤、防錆剤、非イオン系界面活性剤、抗乳化剤、金属不活性化剤、消泡剤等を単独で又は複数種を組合せて配合し、必要な性能を高めることができる。

【0074】

上記金属系清浄剤としては、潤滑油などの金属系清浄剤として通常用いられる任意の化合物が使用できる。例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のスルホネート、フェネート、サリシレート、ナフテネート等を単独で又は複数種を組合せて使用できる。ここで、上記アルカリ金属としてはナトリウム (Na) やカリウム (K) 等、上記アルカリ土類金属としてはカルシウム (Ca) やマグネシウム (Mg) 等が例示できる。また、具体的な好適例としては、Ca 又は Mg のスルフォネート、フェネート及びサリシレートが挙げられる。

なお、これら金属系清浄剤の全塩基価及び添加量は、要求される潤滑油の性能に応じて任意に選択できる。通常、全塩基価は、過塩素酸法で $0 \sim 500 \text{ mg KOH/g}$ 、望ましくは $150 \sim 400 \text{ mg KOH/g}$ であり、その添加量は潤滑油全量基準で、通常 $0.1 \sim 10\%$ である。

【0075】

また、上記酸化防止剤としては、潤滑油などの酸化防止剤として通常用いられる任意の化合物を使用できる。例えば、4, 4'-メチレンビス(2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール)、オクタデシル-3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート等のフェノール系酸化防止剤、フェニル- α -ナフチルアミン、アルキルフェニル- α -ナフチルアミン、アルキルジフェニルアミン等のアミン系酸化防止剤、並びにこれらの任意の組合せに係る混合物等が挙げられる。また、かかる酸化防止剤の添加量は、潤滑油全量基準で、通常 $0.01 \sim 5\%$ である。

【0076】

更に、上記粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる1種又は2種以上のモノマーの共重合体やその水添物等のいわゆる

非分散型粘度指数向上剤、及び更に窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤等が例示できる。また、他の粘度指数向上剤の具体例としては、非分散型又は分散型エチレン- α -オレフィン共重合体（ α -オレフィンとしては、例えばプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等）及びその水素化物、ポリイソブチレン及びその水添物、スチレン-ジエン水素化共重合体、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体、並びにポリアルキルスチレン等も例示できる。

これら粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポリメタクリレートでは5000~1000000、好ましくは100000~800000がよく、ポリイソブチレン又はその水素化物では800~5000、エチレン- α -オレフィン共重合体又はその水素化物では800~300000、好ましくは10000~200000がよい。また、かかる粘度指数向上剤は、単独で又は複数種を任意に組合せて含有させることができるが、通常その含有量は、潤滑油全量基準で0.1~40.0%であることが望ましい。

【0077】

更にまた、他の無灰摩擦調整剤としては、ホウ酸エステル、高級アルコール、脂肪族エーテル等の無灰摩擦調整剤、ジチオリン酸モリブデン、ジチオカルバミン酸モリブデン、二硫化モリブデン等の金属系摩擦調整剤等が挙げられる。

また、他の無灰分散剤としては、数平均分子量が900~3500のポリブテニル基を有するポリブテニルベンジルアミン、ポリブテニルアミン、数平均分子量が900未満のポリブテニル基を有するポリブテニルコハク酸イミド等及びそれらの誘導体等が挙げられる。

【0078】

更に、上記磨耗防止剤又は極圧剤としては、ジスルフィド、硫化油脂、硫化オレフィン、炭素数2~20の炭化水素基を1~3個含有するリン酸エステル、チオリン酸エステル、亜リン酸エステル、チオ亜リン酸エステル及びこれらのアミン塩等が挙げられる。

更にまた、上記防錆剤としては、アルキルベンゼンスルフォネート、ジノニル

ナフタレンスルフォネート、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル等が挙げられる。

【0079】

また、上記非イオン系界面活性剤及び抗乳化剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルナフチルエーテル等のポリアルキレングリコール系非イオン系界面活性剤等が挙げられる。

更に、上記金属不活性化剤としては、イミダゾリン、ピリミジン誘導体、チアジアゾール、ベンゾトリアゾール、チアジアゾール等が挙げられる。

更にまた、上記消泡剤としては、シリコーン、フルオロシリコーン、フルオロアルキルエーテル等が挙げられる。

【0080】

なお、上記各添加剤を本発明に用いる潤滑油に含有させる場合には、その含有量は、潤滑油全量基準で、他の摩擦調整剤、他の無灰分散剤、磨耗防止剤又は極圧剤、防錆剤、及び抗乳化剤については0.01～5%、金属不活性化剤については0.005～1%、消泡剤については0.0005～1%の範囲から適宜選択できる。

【0081】

【実施例】

以下、本発明を実施例と比較例によって、更に具体的に説明するが、本発明は、これら実施例のみに限定されるものではない。

【0082】

図2に示すように、摺動側試験片としてシリンダー状試験片11、相手側試験片としてディスク状試験片12を用いて、シリンダーオンディスク単体往復動摩擦試験を行い、以下に示す条件のもとに摩擦係数を測定した。

〔1〕摩擦試験条件

試験装置：シリンダーオンディスク単体往復動摩擦試験機

摺動側試験片：φ15×22mmシリンダー状試験片

相手側試験片：φ24×7.9mmディスク状試験片

- 荷重 : 400 N (摺動側試験片の押し付け荷重)
- 振幅 : 3.0 mm
- 周波数 : 50 Hz
- 試験温度 : 80℃
- 測定時間 : 30分

【0083】

〔2〕シリンダー状試験片（摺動側）の作製

JIS G4805に高炭素クロム軸受鋼鋼材として規定されるSUJ2鋼を素材として摺動側試験片であるシリンダー状試験片11を上記寸法に機械加工した後、表面粗さRaを0.04 μmに仕上げた。

【0084】

〔3〕ディスク状試験片（摺動相手側）の作製

同じくSUJ2鋼を用いて、相手側試験片であるディスク状試験片12を上記寸法に機械加工し、上部摺動面の表面粗さRaを0.05 μmに仕上げたのち、PVDアークイオン式イオンプレーティング法により、この表面上に水素原子の量が0.5原子%以下、ヌープ硬度Hk=2170 kg/mm²、表面粗さRy=0.03 μmのDLC薄膜を厚さ0.5 μmに成膜した。なお、比較例には、DLC薄膜を被覆していないものを用いた。

【0085】


〔4〕手動変速機用潤滑油の調整

手動変速機用潤滑油として、ベースオイルとしての鉱油又は合成油（PAO：ポリアルファオレフィン（1-オクテンオリゴマー））に、SP系（S及びPを含有するか鉱物でチオリン酸アミン塩を0.5質量%）、ZnDTP（ジチリオ酸亜鉛）系極圧剤（化合物として1.5質量%）、耐摩耗剤と、脂肪酸エステル系又は脂肪族アミン系摩擦調整剤をそれぞれ組合わせたものを調整した。

【0086】

〔5〕試験結果

上記シリンダー状試験片及びディスク状試験片、手動変速機用潤滑油を表1に示すように組合せて、上記要領によって摩擦係数を測定した。その結果を図3に



示す。

【0087】

【表1】

区分	デイスク状試験片		シリンダー状試験片素材	手動変速機用潤滑油		
	素材(DLC薄膜)	水素量(at%)		基油	極圧剤/耐摩耗剤	摩擦調整剤
実施例1	SUJ2(有)	0.5	SUJ2	鉱油	SP+ZnDTP系	脂肪酸エステル
実施例2	SUJ2(有)	0.5	SUJ2	鉱油	SP系	脂肪酸エステル
実施例3	SUJ2(有)	0.5	SUJ2	鉱油	SP+ZnDTP系	脂肪族アミン
実施例4	SUJ2(有)	0.5	SUJ2	鉱油	SP系	脂肪族アミン
実施例5	SUJ2(有)	0.5	SUJ2	PAO	SP+ZnDTP系	脂肪酸エステル
実施例6	SUJ2(有)	0.5	SUJ2	PAO	SP系	脂肪酸エステル
実施例7	SUJ2(有)	0.5	SUJ2	PAO	SP+ZnDTP系	脂肪族アミン
実施例8	SUJ2(有)	0.5	SUJ2	PAO	SP系	脂肪族アミン
比較例1	SUJ2(無)	—	SUJ2	鉱油	SP+ZnDTP系	脂肪酸エステル
比較例2	SUJ2(無)	—	SUJ2	鉱油	SP系	脂肪酸エステル
比較例3	SUJ2(無)	—	SUJ2	鉱油	SP+ZnDTP系	脂肪族アミン
比較例4	SUJ2(無)	—	SUJ2	鉱油	SP系	脂肪族アミン
比較例5	SUJ2(無)	—	SUJ2	PAO	SP+ZnDTP系	脂肪酸エステル
比較例6	SUJ2(無)	—	SUJ2	PAO	SP系	脂肪酸エステル
比較例7	SUJ2(無)	—	SUJ2	PAO	SP+ZnDTP系	脂肪族アミン
比較例8	SUJ2(無)	—	SUJ2	PAO	SP系	脂肪族アミン

【0088】

図3の結果から明らかなように、上部摺動表面にDLC薄膜を成膜したディスク状試験片を用いた実施例においては、DLC薄膜のないディスク状試験片を用いた比較例に較べて、摩擦係数が大幅に低下することが確認された。

【0089】

【発明の効果】

以上説明してきたように、本発明によれば、手動変速機用潤滑油の存在下で摺動する手動変速機の摺動部位における少なくとも一方の摺動面に、水素含有量の少ない硬質炭素薄膜による被覆を施すようにしていることから、手動変速機の摺動部位における耐摩耗性及び耐焼付き性を向上させることができると共に、摩擦係数及び摺動抵抗を低減して、自動車の燃費性能を向上させることができるという極めて優れた効果がもたらされる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

本発明の手動変速機において硬質炭素薄膜を被覆する摺動部位を例示する断面説明図である。

【図2】

本発明の実施例において摩耗試験に用いたシリンダーオンディスク単体往復動摩擦試験要領を示す斜視図である。

【図3】

図2に示したシリンダーオンディスク単体往復動摩擦試験による摩擦係数の測定結果を比較して示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 手動変速機
- 2 c 3速ニードルベアリング (摺動部位)
- 2 d 4速ニードルベアリング (摺動部位)
- 3 インプットシャフト (摺動部位)
- 4 c 1速ニードルベアリング (摺動部位)
- 4 d 2速ニードルベアリング (摺動部位)
- 4 e 5速ニードルベアリング (摺動部位)

5 メインシャフト (摺動部位)

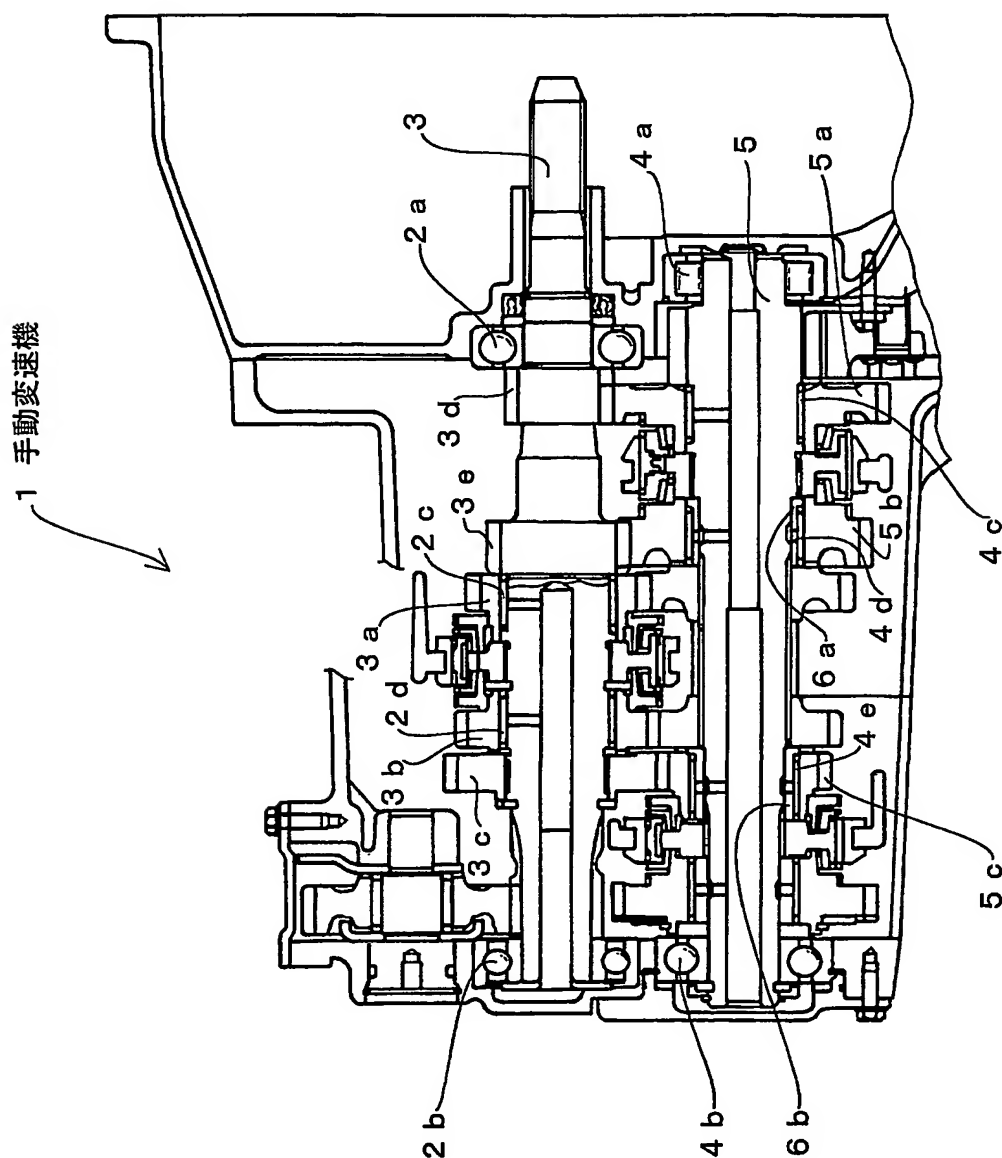
6 a 2 速ブッシュ (摺動部位)

6 b 5 速ブッシュ (摺動部位)

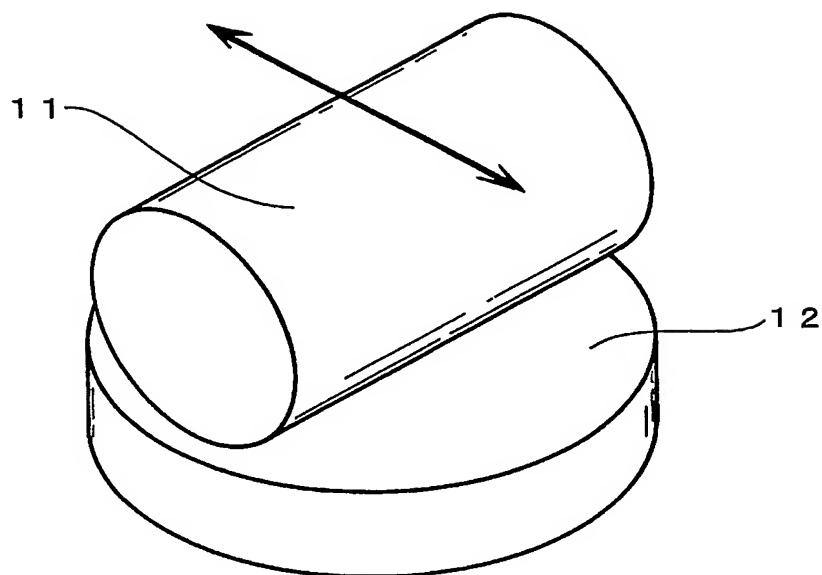
【書類名】

図面

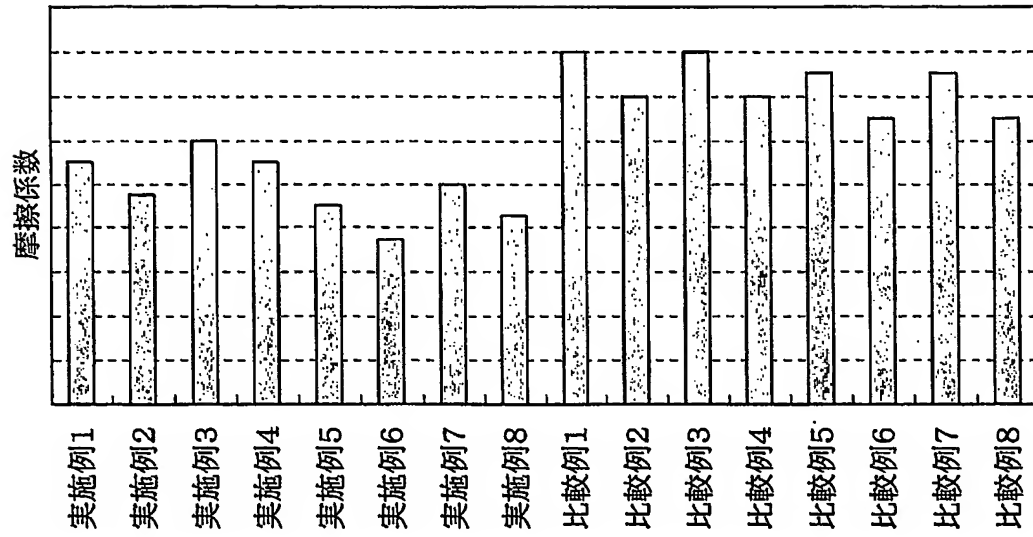
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 手動変速機のベアリング部のような摺動部位における摩擦係数を低減し、耐焼付き性及び耐摩耗性を向上させ、摺動抵抗を少なくして、自動車の燃費向上に貢献する手動変速機を提供する。

【解決手段】 手動変速機用潤滑油の存在下で互いに摺動する摺動部位における一方又は両方の摺動面に、水素含有量の低い、例えばダイヤモンドライクカーボンのような硬質炭素薄膜から成る被覆を施す。

【選択図】 図1

【書類名】 出願人名義変更届
【整理番号】 NM03-00259
【提出日】 平成16年 8月 3日
【あて先】 特許庁長官 殿
【事件の表示】
【出願番号】 特願2003-206197
【承継人】
【識別番号】 000004444
【氏名又は名称】 新日本石油株式会社
【承継人代理人】
【識別番号】 100102141
【弁理士】
【氏名又は名称】 的場 基憲
【電話番号】 03-5840-7091
【譲渡人】
【識別番号】 000003997
【氏名又は名称】 日産自動車株式会社
【代表者】 カルロス ゴーン
【譲渡人代理人】
【識別番号】 100102141
【弁理士】
【氏名又は名称】 的場 基憲
【電話番号】 03-5840-7091
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 061067
【納付金額】 4,200円
【その他】 譲渡証書及び新日本石油株式会社の委任状は、平成16年8月3日付手続補足書にて提出致しました。
【提出物件の目録】
【包括委任状番号】 9810101

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-206197
受付番号	50401309681
書類名	出願人名義変更届
担当官	小暮 千代子 6390
作成日	平成16年 9月13日

<認定情報・付加情報>

【承継人】

【識別番号】	000004444
【住所又は居所】	東京都港区西新橋1丁目3番12号
【氏名又は名称】	新日本石油株式会社
【承継人代理人】	申請人
【識別番号】	100102141
【住所又は居所】	東京都文京区本郷1-30-17 M・Rビル 3階 的場国際特許事務所
【氏名又は名称】	的場 基憲

【譲渡人】

【識別番号】	000003997
【住所又は居所】	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
【氏名又は名称】	日産自動車株式会社
【譲渡人代理人】	
【識別番号】	100102141
【住所又は居所】	東京都文京区本郷1-30-17 M・Rビル 3階 的場国際特許事務所
【氏名又は名称】	的場 基憲

特願 2003-206197

出願人履歴情報

識別番号 [000003997]

1. 変更年月日	1990年 8月31日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地
氏 名	日産自動車株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 0 6 1 9 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 4 4 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 6 月 2 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都港区西新橋 1 丁目 3 番 1 2 号

氏 名

新日本石油株式会社